

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 891 977 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
20.01.1999 Patentblatt 1999/03

(21) Anmeldenummer: 98112923.2

(22) Anmeldetag: 11.07.1998

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07D 487/22**, A01N 25/10,  
A61K 31/40, A61K 31/555,  
A01N 43/90, A01N 55/02,  
C02F 1/00  
// (C07D487/22, 257:00,  
209:00, 209:00, 209:00,  
209:00)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 16.07.1997 DE 19730469  
04.10.1997 DE 19743903

(71) Anmelder:  
DLR Deutsches Zentrum für Luft- und  
Raumfahrt e.V.  
51147 Köln (DE)

(72) Erfinder:  
• Funken, Karl-Heinz, Dr. rer. nat.  
53225 Bonn (DE)  
• Ortner, Jürgen, Dr. rer. nat.  
51065 Köln (DE)

- Braun-Milow, Barbara, Dr.  
50678 Köln (DE)
- Faust, Delia  
53783 Eitorf (DE)
- Horneck, Gerda, Dr.  
56170 Bendorf (DE)
- Schäfer, Manfred, Dr.  
63607 Wächtersbach (DE)
- Schmitz, Claudia  
50226 Frechen (DE)
- Sattlegger, Michael, Dr.  
53121 Bonn (DE)

(74) Vertreter:  
Jönsson, Hans-Peter, Dr.Dipl.-Chem. et al  
Patentanwälte  
von Kreisler Selting Werner  
Postfach 10 22 41  
50462 Köln (DE)

(54) **5-(4-Hydroxyphenyl)-porphyrinderivate als Photosensibilisatoren**

(57) Gegenstand der Erfindung sind metallierte oder unmetallierte Porphyrinderivate sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung. Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Photosensibilisatoren umfassend die genannten Porphyrin-derivate sowie die Verwendung der Photosensibilisatoren zur katalytischen Bildung von Singulett-Sauerstoff.

Die metallierten oder unmetallierten Porphyrinderivate bestehen aus der allgemeinen Formel I

**BEST AVAILABLE COPY**

**EP 0 891 977 A1**

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind metallierte oder unmetallierte Porphyrinderivate sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung. Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Photosensibilisatoren umfassend die genannten Porphyrinderivate soweit die Verwendung der Photosensibilisatoren zur Initiierung photochemischer Reaktionen, insbesondere zur katalytischen Bildung von Singulett-Sauerstoff.

Die Erfindung betrifft insbesondere oberflächengeladene Porphyrinderivate, welche kovalent an einen polymeren Werkstoff gebunden sind

Hydrophile polymergebundene Porphyrine besitzen vorteilhafte Eigenschaften als Photosensibilisatoren. Diese Vorteile kommen insbesondere an einer Grenzschicht Polymer - Wasser zur Geltung, da mit diesen neuartigen Stoffen auch ansonsten hydrophobe Polymeroberflächen in einen ausreichend intensiven Kontakt zu einer wäßrigen Phase gebracht werden können. So lassen sich photochemische Reaktionen initiieren, die ansonsten nicht ablaufen würden. Für die wasserlöslichen polymergebundenen Porphyrine gibt es potentiell andere Anwendungsbiete bzw. Betriebsweisen als für die wasserunlöslichen hydrophilen Polymere.

Unmetallierte Porphyrine und auch metallierte Porphyrine können als effiziente Photosensibilisatoren genutzt werden. Sie werden bei der Bestrahlung mit Licht ausreichender Wellenlänge elektronisch angeregt. In geeigneter Kombination mit chemischen Reaktionspartnern können die angeregten Sensibilisatoren entweder die Energie oder eine Ladung auf den betreffenden Reaktionspartner übertragen, welcher in nachfolgenden Reaktionen abreagiert. Als Akzeptor der Energie kommt eine Vielzahl anderer Spezies in Frage. Auch können elektronisch angeregte Porphyrine sowohl als Donoren wie auch als Akzeptoren unter Bildung von Exciplexen fungieren, die dann zu chemischen Reaktionen führen können (T. Mashiko, D. Dolphin, *Comprehensive Coord. Chem.* 2, 1987, 813-898).

Von anwendungstechnischem Interesse sind z.B. sensibilisierte Photooxygenierungen, sensibilisierte Photoisomerisierungen, sensibilisierte Photocycloadditionen und sensibilisierte Photodesulfonylierungen. Die sensibilisierte Aktivierung von Sauerstoff, der im Grundzustand als Triplett-Sauerstoff vorliegt und sensibilisiert in Singulett-Sauerstoff überführt werden kann, ist besonders bedeutsam. Singulett-Sauerstoff besitzt eine vom Triplett-Sauerstoff verschiedene Reaktivität. In vielen praktischen Fällen wird der Sensibilisator im Reaktionsgemisch homogen gelöst. Dabei ist es jedoch von Nachteil, daß der Sensibilisator nach erfolgter Reaktion bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs häufig mit hohem Aufwand abgetrennt und ggf. recycelt werden muß. Außerdem wird oft gefordert, daß das Produkt keine Sensibilisatorreste mehr enthalten darf. Ein an sich bekannter Weg zur Verminderung des Aufwandes besteht darin, den Sensibilisator an Oberflächen von Trägermaterialien entweder physikalisch (durch Adsorption) oder chemisch (durch kovalente, koordinative oder elektrostatische Bindung) zu fixieren. Er kann dann nach erfolgter Reaktion z.B. durch Filtration leicht abgetrennt und wiederverwendet werden. In der Literatur werden Beispiele zur Verwendung von Sensibilisatoren und zu ihrer Heterogenisierung beschrieben (A.M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons, Chichester 1991; H. Böttcher (Ed.), *Technical Applications of Photochemistry*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1991).

Die Adsorption von Rose Bengale an Kieselgel beschreiben S. Tamagaki et al. (*J. Org. Chem.* 45, 1573, 1980).

Die Salzbildung ist unter anderem von D. Brkic et al. (*J. Mol. Catal.* 3, 173, 1977/78) für Rose Bengale an Kieselgel und von F. Le Guern et al. (*Bull. Soc. Chem. Fr.* 130, 753, 1993) für Zinn-Porphyrine an Kieselgel und Zeolithe beschrieben.

A.P. Shaap et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 97, 3741, 1975) beschreiben die Umsetzung von Merrifield-Harz, einem quervernetzten Copolymer aus Chlormethylstyrol und Divinylbenzol, mit Rose Bengale. Dabei werden Estergruppen zwischen dem Polymer und dem Farbstoff ausgebildet. Das entstandene photosensitive Polymer ist hydrophob und schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Steigerung der Hydrophilie dieser Polymergruppe ist beschrieben von A.P. Shaap et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 101, 4016, 1979). Die Verwendung von Ethylenglycolmethacrylester und Ethylglycoldimethylacrylester als zweite Komponente bei der Copolymerisation von Chlormethylstyrol liefert hydrophilere Polymere.

D. Wöhrle et al. (*Makromol. Chem.* 192, 819, 1991) berichten über ein Polymer mit kovalent gebundenem Zink-tetraphenylporphyrin. Zum Einsatz kommt Zink-5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin. Dieses wird einerseits an Polyvinylchlormethylstyrol angebunden und andererseits an aktiviertes Polymethacrylat als Amid. Auch ein Copolymer aus Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon)-Methacrylsäure wurde verwendet, bei dem nach der Amidbildung die freien Carbonsäuregruppen methyliert wurden.

Heuermann et al. (*Photodynamic Therapy and Biomedical Lasers* 855, 1992) berichten über die Anbindung von metallierten 5,10,15,20-Tetrahydroxyphenyl-, Tetraaminophenyl, Tetracarboxyphenylporphyrinen an Methoxypolyethylen.

In WO 93/00815) wird die physikalische Bindung von unmetallierten Porphyrinen an Polymere wie Cellulose und deren Derivate sowie an Polyolefine und olefinische Polymere beschrieben. Zur Darstellung der photosensitiven Polymeren wird ein Extraktionsverfahren und das aus der Schmelzeziehen genannt. Es wird die Darstellung von photosensitiven Polymeren aus Farbstoffmonomeren und einem Copolymer beschrieben. Dabei werden unmetallierte

of chlorine dioxide on selected Membrane functions of *Escherichia coli*. *J. Appl. Bacteriol.* 60: 213 - 220 bekannt. Chlordioxid muß vor Gebrauch stets neu gebildet werden, da es keine Möglichkeit der Lagerung gibt. Dementsprechend ist das Verfahren wesentlich teurer als die Behandlung des Wassers mit Chlor. Eine Bildung von Trihalomethanen und Chloramin ist nicht zu befürchten, jedoch führen die Nebenprodukte Chlorit und Chlorat zur Methämoglobinämie, da sich diese auf das Hämoglobin des Menschen auswirken können.

Die Ozonisierung gemäß Kir'ianova, E.V. 1996, Optimization of conditions of ozone water disinfection by the method of mathematical planning of an experiment. *Gig. Sanit.* 4: 3-6; Farooq, S., Akhlaque S. 1983, Comparative response of mixed cultures of bacteria and viruses to ozonisation. *Water Res.* 17: 809 - 812 ist in Bezug auf die Konstruktion, den Betrieb und die Wartung sehr aufwendig. Da Ozon keine stabile Verbindung ist, muß das Wasser zur längeren Haltbarkeit meist noch mit Chlor versetzt werden. Auch gegen Ozon sind einige Mikroorganismen resistent. Als Nebenprodukte bilden sich häufig Aldehyde, die mutagen wirken können.

Ein weiteres Verfahren zur Behandlung von Wasser und/oder Wasser enthaltenen Umgebungen besteht in der Bestrahlung mit UV-Licht. Siehe hierzu beispielsweise Harris, M. G., Buttino L.M., Chang J.C., Wan M. 1993, Effects of ultraviolet radiation on contact lense parameters, *Optom. Vis. Sci* 70: 739 - 742; Martiny, H., Wlodavezyk K., Harms G., Ruden H. 1988, The use of UV rays for the disinfection of water. I. Microbiologic studies of drinking water. *Zentralbl. Bakteriol. Mikrobiol. Hyg. (B)* 185: 350 - 367; Harris, G.V., Adams V.D., Sorensen D.L., and Dupont R.R. 1987, The influence of photoreactivation and water quality on ultraviolet disinfection of secondary municipal wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.* 59: 781 - 787; Muraca, P., Stout J.E., Yu V.L. 1987, Comparative assessment of chlorine, heat, ozone, an UV-light for killing *Legionella pneumophila* within a model plumbing system, *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 447 - 453; Myhrstadt, J.A., 1979, Disinfection of sewage water by ultraviolet irradiation. *NIPH, Ann* 2: 11 - 16. Da hier keine aktiven Substanzen in behandeltem Wasser verbleiben, muß in der Regel nachträglich chloriert werden, wodurch wiederum zusätzliche Kosten entstehen. In Abhängigkeit von der Trübung, dem Sauerstoffgehalt, dem Anteil und der Art gelöster Teilchen und chemischer Verunreinigungen des zu behandelnden Wassers ist die Dosisbestimmung sehr problematisch. Es besteht die Möglichkeit der Photoreaktivierung; es muß daher sichergestellt werden, daß das Wasser nicht während oder nach der UV-Bestrahlung an Licht aufbewahrt wird.

Durch Biofilmbildung auf der Lampe ist eine ständige Überwachung und sorgfältige Reinigung der Lampe - chemisch, mechanisch oder mit Ultraschall - wichtig, wodurch zusätzliche Wartungskosten entstehen. Beim Betrieb der Lampe ist auf einen ausreichenden Personenschutz zu achten, da das UV-Licht bekanntermaßen mutagen und kanzerogen wirkt. Durch UV-Licht ermüden eine Reihe von Materialien. Bekanntermaßen wird durch UV-Licht die Bildung von gesundheitsschädlichem Ozon gefördert.

Aus Ahlstrom, S.B. and Lessel T., 1986, Irradiation of municipal sludge for pathogen control. In: *Control of Sludge Pathogens*, C.A. Sorber, Ed. *Water Pollution Control Federation*, Washington D.C. ist die Behandlung von Wasser mit Gamma-Strahlung und hochenergetischer Elektronenstrahlung bekannt. Hierbei handelt es sich um sehr teure aufwendige Anlagen, die ein hohes Sicherheitsrisiko beinhalten. Die Wirkung kann verbessert werden, wenn zusätzlich noch Hitze oder Sauerstoff zugeführt wird, wodurch sich jedoch die Kosten weiterhin erhöhen.

Aus Polyzois, G.L., Zissis A. J., Yannikakis S.A. 1995. The effect of glutaraldehyde and microwave disinfection on some properties of denture resin. *Int. J. Prosthodont* 8: 150 - 154; und Niederwahrmeier, B., Böhm R., Strauch D. 1985, Microwave treatment as an alternative pasteurization process for the disinfection of sewage sludge: Experiments with the treatment of liquid manure, pp. 135-147 in: *Inactivation of Microorganisms in Sewage Sludge by Stabilisation Processes*, D. Strauch, A.H. Havelaar, and O.L. L'Hermite, Eds. Elsevier Applied Science, London ist die Behandlung von Wasser mit Mikrowellenstrahlung bekannt. Auch diese Maßnahme ist sehr teuer, da aufwendige Anlagen und Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind. Durch die zusätzliche Wärmezufuhr werden die Kosten weiterhin erhöht, wobei jedoch die Wirkung der Strahlung verbessert ist. Für große Volumina ist die Mikrowellenstrahlung jedoch sehr problematisch, da eine optimale Durchmischung gewährleistet sein sollte.

Aus Joyce, T.M., McGuigan K.G., Elmore-Meegan M., Conroy R.M. Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating, *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 399 - 402 und Fuhrmann, H., Floerke I., Böhm K.H. 1986, The problem of heat activation of bacterial spores after disinfection with regard to an aerosol method of decontaminating equipment and rooms. *Zentralbl. Bakteriol. Mikrobiol. Hyg. (B)* 182: 515 - 524 ist die Hitzesterilisation bekannt. Auch diese ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden, wobei nicht immer eine vollständige Inaktivierung aller Organismen erreicht wird. Auch ist die Hitzesterilisation nicht für große Mengen geeignet.

Hegna, I.K., Clausen O.G. 1988, An investigation of the bactericidal and fungicidal effects of certain disinfectants by use of capacity test. *Ann. Inst. Pasteur., Microbiol.* 139: 473 - 483; LeChevallier, M.W., and McFeters G.A. 1985b, Enumerating injured coliforms in drinking water, *J. Am. Water Works Assoc.* 77: 81 - 87; Conn, H., Langer R. 1981, Iodine disinfection of hydrophilic contact lenses. *Ann. Ophthalmol.* 13: 361 - 364 beschreiben anderweitige Zusätze von Chemikalien und Metallen. Auch diese Verfahren sind durch ständigen Substanzverbrauch, durch aufwendige Rückgewinnung der Substanzen, durch eine Gesundheitsschädigung durch die zugesetzten Substanzen, beispielsweise Formaldehyd, Phenol und Glutaraldehyd gekennzeichnet. In vielen Fällen eine Gesundheitsschädigung durch entstehende Nebenprodukte nicht auszuschließen.

Porphyrinderivate der allgemeinen Formel I effiziente Sensibilisatoren sind, die sich außerdem noch leicht kovalent an Polymere binden lassen oder gebunden sind. Durch die Modifikation der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  mit polaren Gruppen läßt sich die Hydrophilie dieser Polymere in einem breiten Bereich steuern, so daß auf der einen Seite hydrophobe Polymere (d.h. keine polaren Gruppen) und auf der anderen Seite sogar wasserlösliche Polymere (hoher Anteil polarer Gruppen) herstellbar sind. Zwischen diesen beiden Extremen stehen hydrophile, aber wasserunlösliche Polymere. Außerdem kann die Wasserlöslichkeit durch den Polymerisationsgrad des Basispolymers gesteuert werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die metallierten oder unmetallierten Porphyrinderivate der allgemeinen Formel I dadurch gekennzeichnet, daß  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$  und  $R_8$  für Wasserstoff und  $R_6$  für eine Hydroxygruppe steht. Diese Verbindungen dienen vorzugsweise als Ausgangsmaterial für die Umsetzung mit Monomerbausteinen oder Polymerbausteinen zur kovalenten Fixierung der Porphyrinderivate, insbesondere durch Umesterung vorhandener Estergruppen.

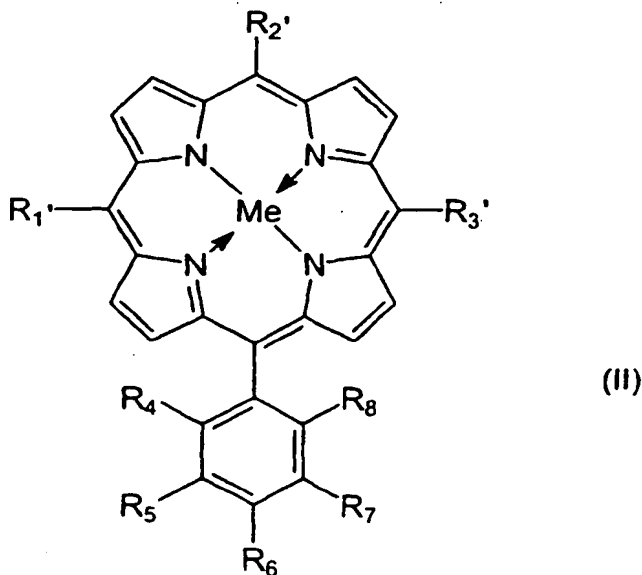
Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Einführung von Sulfonsäuregruppen in die Alkyl-, Aryl-, Alaryl- oder Aralkylgruppen des Porphyrinderivats. Dabei kann der Sulfonierungsgrad über die Zugabe des Sulfonierungsmittels gezielt gesteuert werden, wodurch der hydrophile Charakter des Polymers geändert werden kann. Die Sulfonierung kann vor der Herstellung der Monomeren durchgeführt werden oder nach der Darstellung der Polymeren.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Alkylierung der Pyridingruppen der Porphyrinderivate. Dabei kann der Alkylierungsgrad über die Zugabe des Alkylierungsmittels gezielt gesteuert werden. Die Alkylierung kann vor der Herstellung der Monomeren oder nach der Darstellung der Polymeren erfolgen. Für die Alkylierung sind Alkylderivate mit 1 bis 8 C-Atomen besonders geeignet.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Einführung von Metallen insbesondere mit halbgefüllter d-Elektronenschale, nachdem das unmetallierte photosensitive Polymer vorliegt. Besonders bevorzugt enthalten die Porphyrinderivate Zink als zentrales Kation.

Ein besonderer Aspekt der Erfindung ist die Darstellung von porphyrinhaltigen Polymethylmethacrylaten über die Umesterung der vorhandenen Estergruppen mit 5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-triarylporphyrin-derivaten. Dabei können die Porphyrine metalliert oder unmetalliert sein.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von Porphyrinderivaten der allgemeinen Formel I durch Umsetzung von Porphyrinderivaten der allgemeinen Formel II



wobei

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen und der Maßgabe steht, daß wenigstens einer der Reste  $R_1$ ,

$R_2$  oder  $R_3$  # Wasserstoff ist und

Me,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  die obengenannte Bedeutung haben

mit einem Sulfonierungsmittel, gegebenenfalls gefolgt von anschließender Metallierung.

gute Singulett-Sauerstoff-Bildungsraten zu erzeugen. Das an sich bekannte Verfahren zur Herstellung des Polymers über die radikalische Polymerisation benötigt 5 bis 6 Tage oder bei der Copolymerisation mit Styrol 2 Tage. Das erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren über die Veresterung liefert ein Produkt innerhalb weniger Stunden.

Durch Modifikation der gebundenen Porphyrine gelang erfindungsgemäß nun trotzdem die Aktivierung von Sauerstoff. Die Modifikation besteht darin, negativ oder positiv geladene Gruppen an das Porphyringerüst anzubringen. Mit dieser Strategie wurde erstmals Porphyrinderivate der allgemeinen Formel I hergestellt, die als gemeinsame Merkmale enthalten:

- Ladung
- Verknüpfung

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in einer Verbesserung der Behandlung von insbesondere Wasser oder Wasser enthaltenden Umgebungen durch Bestrahlung mit aktinischem, d. h. sichtbarem Licht. Weiterhin besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung von Gegenständen oder Behältern zur Desinfektion und/oder Detoxifikation von Gegenständen in Sauerstoff und insbesondere Wasser und/oder Wasser enthaltenen Umgebungen.

Die vorgenannte Aufgabe wird in einer Ausführungsform gelöst durch die Verwendung der obengenannten Porphyrine zur Detoxifizierung und/oder Desinfektion von Sauerstoff und insbesondere Wasser oder Wasser enthaltenen Umgebungen und durch Bestrahlung mit aktinischem Licht.

Die besonderen Vorteile der vorliegenden Erfindung bestehen in einem geringen Energieaufwand zum Anlagenbetrieb. Es kann in einem Arbeitsschritt desinfiziert und dekontaminiert werden. Durch die Bindung an ein polymeres Trägermaterial ist eine Rückgewinnungsproblematik bei der vorliegenden Erfindung nicht gegeben. Die polymergebundenen Porphyrine verbleiben in dem System, so daß keine permanenten Kosten durch ständigen Zusatz von Verbindungen erforderlich sind. Es werden keine toxischen Nebenprodukte oder Farbstoffe gebildet, - auch treten keine Abbauprodukte der metallierten und/oder unmetallierten polymergebundenen Porphyrine auf. Da die Substanz nicht toxisch ist, sind keine zusätzlichen Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Das erfindungsgemäße Verfahren der Verwendung von metallierten und/oder unmetallierten polymergebundenen Porphyrinen ist somit auch für die Reinigung großer Volumina geeignet. In sonnenreichen Gegenden sind keine zusätzlichen Lichtquellen notwendig. In Kombination mit kleinen mobilen Einheiten kann das erfindungsgemäße Prinzip auch in entlegenen Gegenden eingesetzt werden.

Es war jedoch überraschend, daß die polymergebundenen Porphyrine bei Kontakt mit Wasser oder Wasser enthaltenden Umgebungen quellen und somit auch hier in vorteilhafter Weise Singulett-Sauerstoff bei der Bestrahlung mit aktinischem (sichtbarem) Licht bilden.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Porphyrine zur Behandlung von Wasser oder Wasser enthaltenen Umgebungen in Kläranlagen eingesetzt. Zur Nachreinigung von kontaminiertem Wasser kann dieses derart aufbereitet werden, daß das Wasser als Brauchwasser innerhalb der Anlage rückgeführt werden kann. Diese grundsätzliche Rückführungsmöglichkeit besteht nicht nur bei kommunalen und industriellen Kläranlagen sondern auch beispielsweise für die Lebensmittelindustrie, wo Obst und Gemüse zur Konservenherstellung gewaschen werden. In der Textilindustrie, insbesondere in Gerbereien und überall dort, wo große Mengen Wasser anfallen, welches man auf diesem Wege dem hausinternen Brauchwasserkreislauf wieder rückführen und damit die Kosten für Wasser beziehungsweise Abwasser erheblich reduzieren kann, ist mit Hilfe der vorliegenden Erfindung eine Behandlung des Wassers möglich. Die vorliegende Erfindung eignet sich auch insbesondere für die Behandlung von Wasch-/Bade- und Duschwasser von großen Hotelanlagen oder Campingplätzen. Auch ist mit Hilfe der vorliegenden Erfindung eine permanente Desinfektion von Schwimmbädern möglich, wobei der Chlorverbrauch und somit die Umwelt und Gesundheitsbelastung sowie die Betriebskosten erheblich gesenkt werden können.

Im Weltraum ist beispielsweise die Aufbereitung des Brauchwassers in transparenten Tanks möglich.

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbar zur Abluftreinigung oder Umluftreinigung, insbesondere von Luft aus Viehställen oder zum Desodorieren von Abluft- und Umluftströmen in Gebäuden, beispielsweise Kaufhäusern.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die oben genannten Porphyrine in Form von Flachbett-Reaktoren oder Blasensäulen-Reaktoren eingesetzt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man die oben genannten Porphyrine als ortsfeste Strukturen, insbesondere Platten aus Vollmaterial oder beschichtete Platten sowie als Granulat, Pulver, Membran oder Filter einsetzt.

Neben den oben genannten wäßrigen Systemen, die mit Hilfe der vorliegenden Erfindung detoxifiziert oder dekontaminiert werden können, ist es in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung möglich, Gegenstände aller Art mit den oben genannten Porphyrinen zu desinfizieren und/oder zu detoxifizieren. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden daher diese Gegenstände in eine wäßrige oder Wasser enthaltende Umgebung eingebracht und so mit den Porphyrinen in Kontakt gebracht.

rung der jeweiligen Grade.

#### Ausführungsbeispiele:

##### Beispiel 1

5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-sulfonatophenyl)porphyrin

In 10 ml konzentrierter Schwefelsäure wurden 500 mg 5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin gelöst. Die Lösung wurde 10 h bei einer Temperatur von 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und der Neutralisation wurde das ausgefallene Produkt separiert. Eine Reinigung erfolgte über Säulenchromatographie an Silicagel mit Aceton/Petrolether als Elutionsmittel.

##### Beispiel 2

Zink(II)-5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-sulfonatophenyl)porphyrin

Eine Mischung aus 1 g 5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-sulfonatophenyl)porphyrin und 54,5 mg Zinkacetat wurde in 250 ml Essigsäure und 50 ml Chloroform gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Produkt wurde über Säulenchromatographie an Silicagel mit Aceton/Petrolether als Elutionsmittel gereinigt.

Eine Mischung aus 1 g Zink(II)-5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin und Chloroform wurden bei 0 °C mit 60 µl Chlorsulfonsäure gelöst in 10 ml Chloroform versetzt. Nach 12 h wurde die Lösung auf Eis gegossen und die organische Phase separiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man das Produkt.

##### Beispiel 3

5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(N-methyl-4-pyridinium)porphyrin

Eine Mischung aus vier Teilen Pyrrol, drei Teilen Pyridin-4-carboxyaldehyd und einem Teil Benzaldehyd in Propionsäure wurde 1 h lang erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der entstandene Rückstand mit DMF und Ether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das entstandene Produkt mit Hilfe der Säulenchromatographie an Silicagel mit Aceton/Petrolether als Elutionsmittel aufbereitet. Die Methylierung erfolgte mit Methyl-p-toluolsulfonat.

##### Beispiel 4

Zink(II)-5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(N-methyl-4-pyridinium)porphyrin

Eine Mischung aus 1 g 5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(N-methyl-4-pyridinium)porphyrin und 54,5 mg Zinkacetat wurden in 250 ml Essigsäure und 50 ml Chloroform gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Produkt wurde über Säulenchromatographie an Silicagel mit Aceton/Petrolether als Elutionsmittel gereinigt.

Eine Mischung aus 1 g Zink(II)-5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(pyridinium)porphyrin wurde mit 10 g Methyl-p-toluolsulfonat in DMF unter Erwärmung umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte das resultierende Produkt aus Aceton umkristallisiert werden.

##### Beispiel 5

5-(4-Methacryloyloxyphenyl)-10,15,20-tripyridiniumporphyrin

In 20 ml DMF wurde 1 g 5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(pyridinium)porphyrin gelöst und mit 128 µl Methacrylsäure in Gegenwart von 200 µl Triethylamin versetzt. Nach dem Abreagieren wurde das Lösungsmittel entfernt, das photosensitive Monomer mit Ether aufgenommen und filtriert. Nach dem Abziehen des Ethers wurde das reine Monomer gewonnen.

##### Beispiel 6

Zink(II)-5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-sulfonatophenyl)porphyrin (fixiert)

a) Eine Mischung aus 200 mg Polymethylmethacrylat (PMMA) und 280 mg Zink(II)-5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-

Farbstoff	Produktionsrate an Singulett-Sauerstoff $\Delta c(^1O_2)/\Delta t[(\text{mol/l})/\text{s}]$
Rose Bengal*	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Zink(II)5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tri(4-sulfonatophenyl)porphyrin an Polymethylmethacrylat gebunden**	$8,8 \cdot 10^{-8}$
Zink(II)5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tri(4-methyl-pyridino)porphyrin an Polymethylmethacrylat gebunden***	$1,8 \cdot 10^{-8}$

\* Vergleich, homogen gelöst

\*\* erhältlich nach Beispiel 6

\*\*\* erhältlich nach Beispiel 4

#### Beispiel 9

##### Nachweis des Abbaus von chemischen Substanzen mit Hilfe eines Porphyrin-Polymers

Für den Abbau von chemischen Substanzen wurde ein Fallfilmreaktor hergestellt. In ihm können sowohl homogen gelöste Sensibilisatoren wie auch PMMA-Platten, die aus photosensitivem Material angefertigt sind, untersucht werden. Die Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau.

Als Testsubstanz wurde das Pestizid Phosphorsäuretributylthioester (DEF) eingesetzt, das in einigen Ländern als verunreinigende Substanz im Grundwasser vorkommt. Der Nachweis der Substanz wurde mittels GC geführt unter Verwendung von Aufkonzentrierungs-Techniken.

Es wurden folgende Ergebnisse ermittelt, wobei  $C_i$  die Ausgangskonzentration und  $C_f$  die Endkonzentration darstellen.

Farbstoff	$C_i$ (DEF) [ppm]	$C_f$ (DEF) [ppm]
Rose Bengal*	3,2	0,23
Zink(II)5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tri(4-methyl-pyridino)porphyrin an Polymethylmethacrylat gebunden***	3,04	0,77

\* Vergleich, homogen gelöst

\*\*\* erhältlich nach Beispiel 4

#### Beispiel 10

##### Nachweis der Desinfektion mit Hilfe eines Porphyrin-Polymers

Für die Desinfektionsversuche wurde folgende Apparatur verwendet.

Als Lichtquelle wurde eine 1000 W Xenon-Lampe der Firma Polytec benutzt. Um den UV-Anteil der Lampe herauszufiltern, wurden die Proben mit 3 mm dickem Pyrexglas abgedeckt. Das Spektrum der Lampe unter dem Pyrexglas wurde überprüft und stimmte weitestgehend mit dem der Sonne überein. Um die Temperatur während des Versuchs kontrollieren bzw. konstant halten zu können, wurden die Proben in einer Kühleinheit bestrahlt und während der Bestrahlung mit einem Magnetrührer durchmischt. Den schematischen Aufbau der Bestrahlungseinheit zeigt die Fig. 2.

Für die Versuche mit Farbstoffen wurden die Zellen von *D. radiodurans* als Versuchsobjekt ausgewählt. Die Versuche lieferten die Überlebenskurven, die in Fig. 3 dargestellt sind.

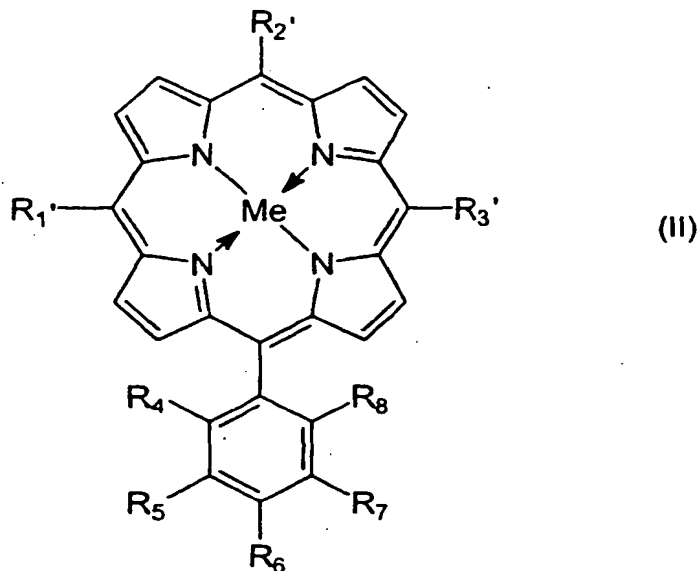
2. Metallierte oder unmetallierte Porphyrinderivate der allgemeinen Formel I wobei

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ , und  $R_8$  für Wasserstoff und  $R_6$  für eine Hydroxygruppe steht.

3. Metallierte oder unmetallierte Porphyrinderivate der allgemeinen Formel I, wobei Pyridin-N-Alkyl für Pyridin-N-Methyl steht.

4. Metallierte Porphyrine der allgemeinen Formel I, wobei Me für Zn steht.

5. Verfahren zur Herstellung von Porphyrinderivaten der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Porphyrin der allgemeinen Formel II



wobei

$R_1$ ,  $R_2$ , und  $R_3$ , jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen und der Maßgabe steht, daß wenigstens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  oder  $R_3$  # Wasserstoff ist und  $Me$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  die obengenannte Bedeutung haben mit einem Sulfonierungsmittel, gegebenenfalls gefolgt von anschließender Metallierung.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sulfonierungsmittel Chlorsulfonsäure oder konzentrierte Schwefelsäure einsetzt.

7. Verfahren zur Herstellung von Porphyrinderivaten der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von vier Teilen Pyrrol, ein bis drei Teilen Pyridincarboxyaldehyd und einem Teil Benzaldehyd mit nachfolgender N-Alkylierung sowie gegebenenfalls Metallierung.

8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Porphyrinderivate der allgemeinen Formel I, wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $Me$  die obengenannte Bedeutung haben, wobei wenigstens einer der Reste  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und/oder  $R_8$  für Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe mit der Maßgabe steht, daß wenigstens einer der Reste  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  oder  $R_8$  für eine Hydroxygruppe steht mit Polyestern, Polymethylmethacrylaten, Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure und deren Estern, Polymethacrylamiden, Polyacetalen, Polyimiden und/oder Polyamiden sowie deren jeweiligen Monomerbausteine umsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Porphyrinderivate mit Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat umsetzt.



Fig. 1

Luftsättigung Probennahme

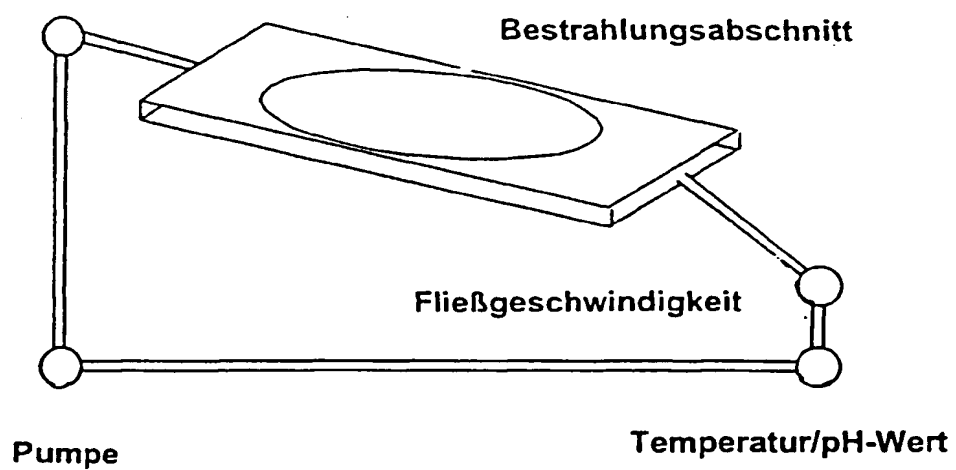
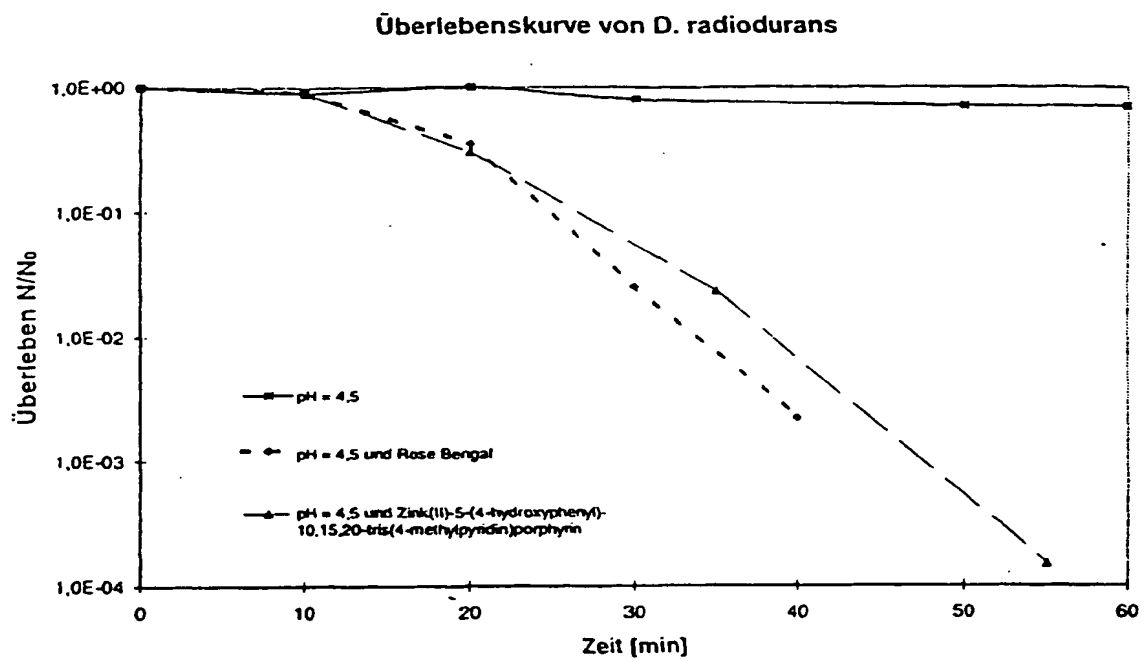


Fig. 3





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 2923

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 20, 20. Mai 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198379u. L. DING ET AL : "Synthesis of water-soluble, cationic functionalized metalloporphyrins having a cytotoxic activity" Seite 888: XP002081843 * Zusammenfassung und Verbindung mit CN(RN):133395-77-4 (Zinc(+1).(1-methyl-4-(10,15,20-tris(4-hyd roxyphenyl)-21H,23H-porphin-5-yl)pyridiniu mato(2-)-N21,N22,N23,N24).(SP-4-2)-) * & NEW J. CHEM., Bd. 14, Nr. 6-7, 1990, Seiten 421-431, ----	1-3	
A	EP 0 127 797 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE ) 12. Dezember 1984 * Ansprüche 1,3 *	1	
D.A	WO 93 00815 A (COURTAULDS) 21. Januar 1993 * Ansprüche 1,4,9,15,16 *	1,10,14, 19,22	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>22. Oktober 1998</b>	Prüfer <b>Voyiazoglou, D</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP 0 891 977 A1 (Pct/C02)

Fig. 1

Luftsättigung Probennahme

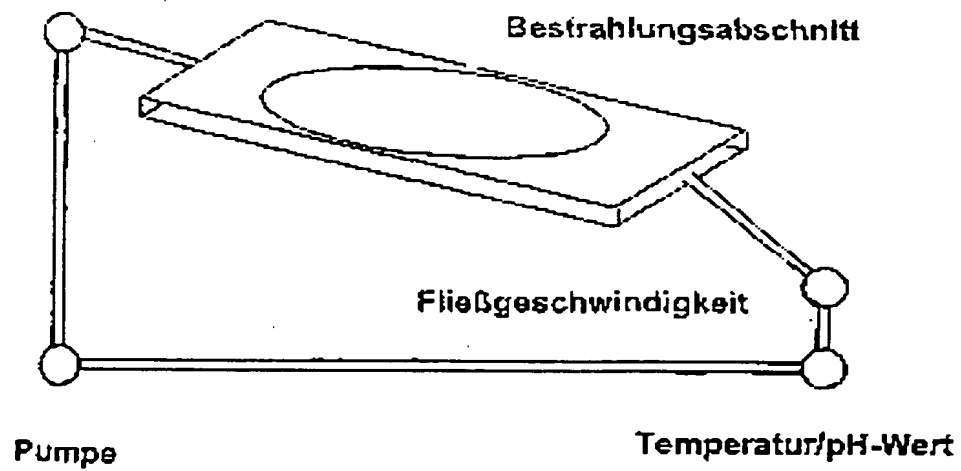
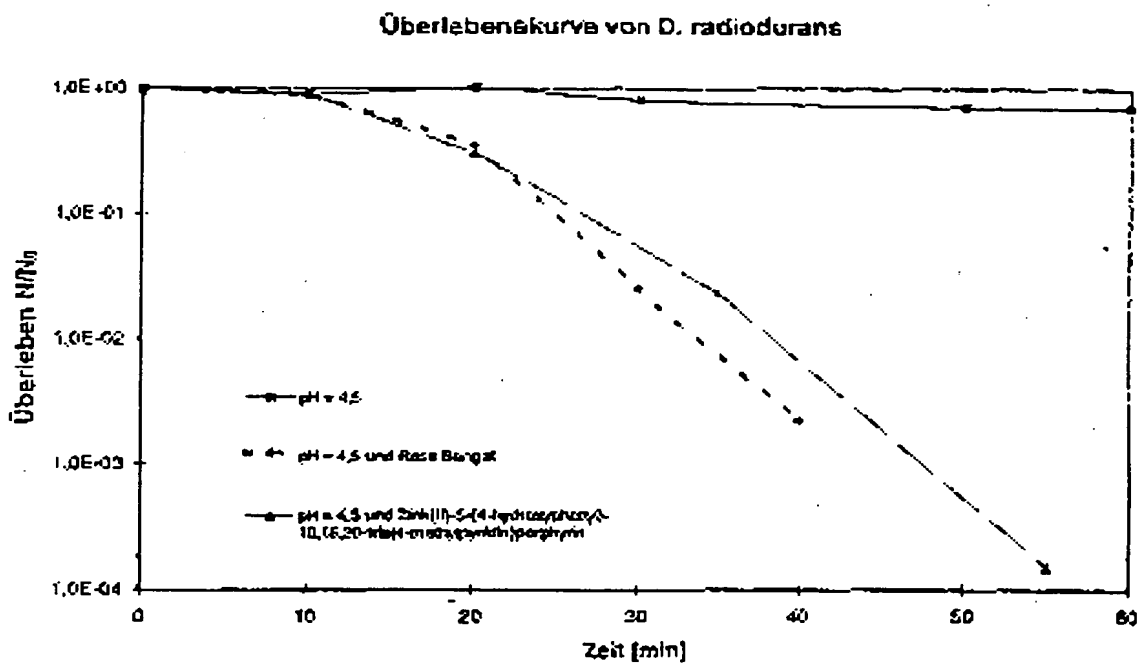


Fig. 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**